

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234968

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 05-021499

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 09.02.1993

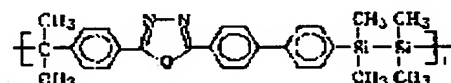
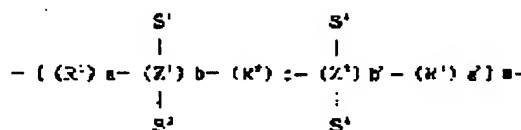
(72)Inventor : MURATA HIDEYUKI  
KOIKE TSUNEAKI  
FUJIYAMA TAKAHIRO  
YAMANAKA TORU

## (54) ORGANOSILICON GERMANIUM ELECTROLUMINESCENT MATERIAL AND ELEMENT

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an element improved in electron transport, luminescent properties, hole transport, adhesion to electrode, processability, etc. by forming the luminescent medium of an organic electroluminescent element from a specified organosilicon germanium electroluminescent material.

**CONSTITUTION:** An organosilicon germanium electroluminescent material comprising a compound of formula I (wherein Z1 and Z2 are each Si or Ge; R1 is an electron transporting group, a luminescent group or a hole transporting group; R2 is O, CX2, NY, alkylene, an electron transporting group, a luminescent group or a hole transporting group; X and Y are each H, alkyl or aryl; S1, S2, S3 and S4 are each H, alkyl, aryl, aralkyl, alkyloxy, an electron transporting group, a luminescent group or a hole transporting group; a, a', b', and c are each an integer of 0 or greater; b and n are each an integer of 1 or greater; and not all of a, a' and c can be 0 at the same time) (e.g. a compound of formula II) is used as the luminescent medium of an organic electroluminescent element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234968

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全24頁)

(21)出願番号

特願平5-21499

(22)出願日

平成5年(1993)2月9日

(71)出願人

000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者

村田 英幸

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者

小池 恒明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72)発明者

藤山 高広

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74)代理人

弁理士 柳原 成

最終頁に続く

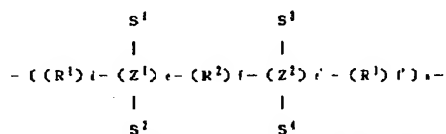
(54)【発明の名称】 有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料および素子

(57)【要約】

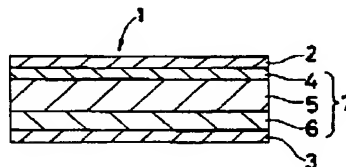
【目的】 基の組合せにより電子輸送性、発光性、ホール輸送性が付与され、電極との密着性、加工性、発光特性に優れた有機材料からなる電界発光素子を得る。

【構成】 発光媒体7が下式で表される有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電界発光素子。

【化1】



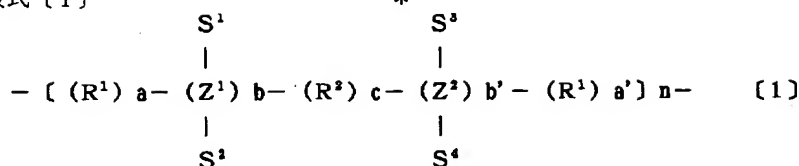
(Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はSiまたはGe、R<sup>1</sup>は電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基、R<sup>2</sup>はO、NH基またはアルキレン基、S<sup>1</sup>~S<sup>4</sup>はH、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基、d'、e'、fは0以上の整数、d、e、nは1以上の整数を示す。)



- 1 電界発光素子
- 2 電子注入電極
- 3 ホール注入電極
- 4 電子輸送層
- 5 発光層
- 6 ホール輸送層
- 7 発光媒体

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式〔1〕



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^1$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、

$R^2$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、NY基（ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、

$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性

基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b$  および  $b'$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$  および  $a'$  が同時に0の場合、 $R^2$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^2$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、NY基またはアルキレン基である。）で表わされる化合物からなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料。

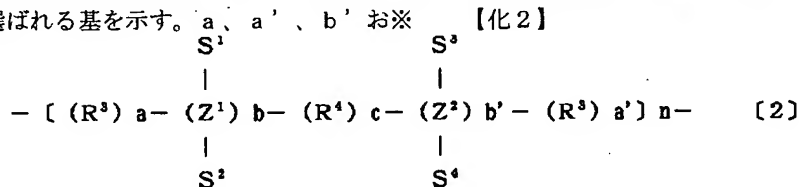
## \* 【化1】

\*

10 ※よび $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^2$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^2$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、NY基またはアルキレン基である。）で表わされる化合物からなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料。

【請求項2】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、一般式〔2〕



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^3$ は電子輸送性基、

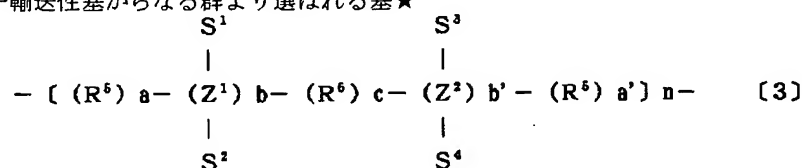
$R^4$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、NY基（ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、

$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基★

★を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b$  および  $b'$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^4$ は電子輸送性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^4$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、NY基またはアルキレン基である。）で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送層、

一般式〔3〕

## 【化3】



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^5$ は発光性基、

$R^6$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、NY基（ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基および発光性基からなる群より選ばれる基、

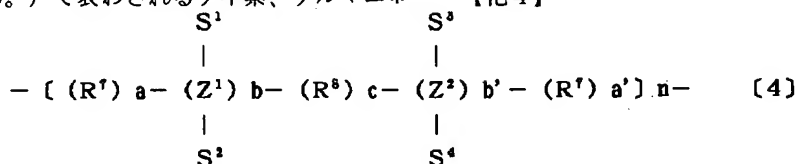
$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基および発光性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b$  および  $b'$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^6$ は発光性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が

3

4

1 以上の場合、 $R^6$  は酸素原子、 $CX_2$  基、 $NY$  基またはアルキレン基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム

\* ウム電界発光材料からなる発光層、および一般式〔4〕  
【化4】



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  はそれぞれ独立に  $Si$  または  $Ge$ 、 $R^7$  はホール輸送性基、

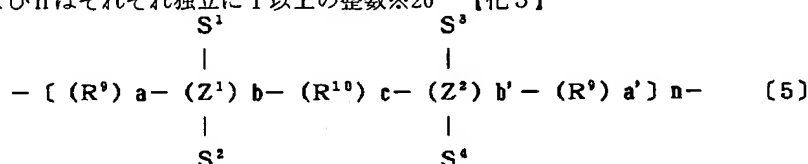
$R^6$  は酸素原子、または  $CX_2$  基 (ここで、 $X$  は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、 $NY$  基 (ここで、 $Y$  は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、

$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$  および  $c$  はそれぞれ独立に 0 以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に 1 以上の整数※20

※である。ただし、 $a$ 、 $a'$  および  $c$  が同時に 0 になることはない。また  $a$  および  $a'$  が同時に 0 の場合、 $R^8$  はホール輸送性基である。さらに  $a$  または  $a'$  が 1 以上で、かつ  $c$  が 1 以上の場合、 $R^6$  は酸素原子、 $CX_2$  基、 $NY$  基またはアルキレン基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送層からなる群より選ばれる少なくとも 1 層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項3】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、少なくとも、一般式〔5〕



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  はそれぞれ独立に  $Si$  または  $Ge$ 、 $R^9$  は発光性基または電子輸送性基、

$R^{10}$  は酸素原子、または  $CX_2$  基 (ここで、 $X$  は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、 $NY$  基 (ここで、 $Y$  は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、

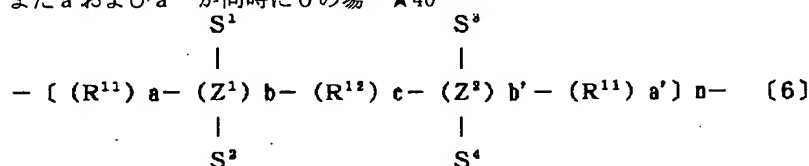
$S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$  および  $c$  はそれぞれ独立に 0 以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に 1 以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$  および  $c$  が同時に 0 になることはない。また  $a$  および  $a'$  が同時に 0 の場

★合、 $R^{10}$  は発光性基または電子輸送性基である。さらに  $a$  または  $a'$  が 1 以上で、かつ  $c$  が 1 以上の場合、 $R^{10}$  は酸素原子、 $CX_2$  基、 $NY$  基またはアルキレン基である。そして  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  の組合せにおいて、少なくとも 1 つは発光性基、他の少なくとも 1 つは電子輸送性基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送性発光層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項4】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、少なくとも、一般式〔6〕

【化6】



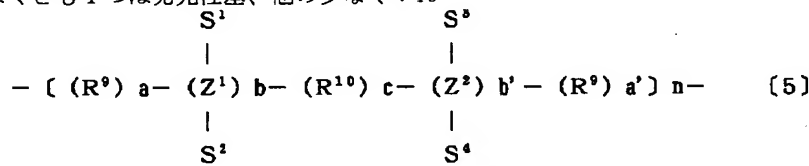
(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  はそれぞれ独立に  $Si$  または  $Ge$ 、 $R^{11}$  は発光性基またはホール輸送性基、

$R^{12}$  は酸素原子、または  $CX_2$  基 (ここで、 $X$  は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、 $NY$  基 (ここで、 $Y$  は水素原

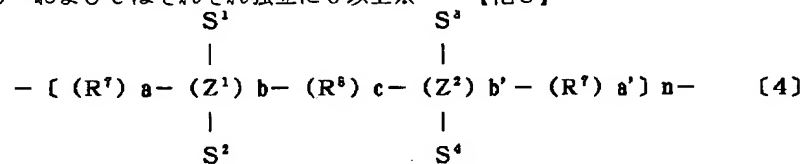
子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基およびホール電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキル

5

オキシ基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。a、a'、b'およびcはそれぞれ独立に0以上の整数、bおよびnはそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、a、a'およびcが同時に0になることはない。またaおよびa'が同時に0の場合、R<sup>12</sup>は発光性基またはホール輸送性基である。さらにaまたはa'が1以上で、かつcが1以上の場合、R<sup>12</sup>は酸素原子、CX<sub>2</sub>基、NY基またはアルキレン基である。そしてR<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>およびS<sup>4</sup>の組合せにおいて、少なくとも1つは発光性基、他の少なく\*10



(式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はそれぞれ独立にSiまたはGe、R<sup>9</sup>は発光性基または電子輸送性基、R<sup>10</sup>は酸素原子、またはCX<sub>2</sub>基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>およびS<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。a、a'、b'およびcはそれぞれ独立に0以上※



(式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はそれぞれ独立にSiまたはGe、R<sup>7</sup>はホール輸送性基、R<sup>8</sup>は酸素原子、またはCX<sub>2</sub>基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>およびS<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。a、a'、b'およびcはそれぞれ独立に0以上の整数、bおよびnはそれぞれ独立に1以上の整数

6

\*とも1つはホール輸送性基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送性発光層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項5】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、一般式【5】

【化7】

※の整数、bおよびnはそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、a、a'およびcが同時に0になることはない。またaおよびa'が同時に0の場合、R<sup>10</sup>は発光性基または電子輸送性基である。さらにaまたはa'が1以上で、かつcが1以上の場合、R<sup>10</sup>は酸素原子、CX<sub>2</sub>基、NY基またはアルキレン基である。そしてR<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>およびS<sup>4</sup>の組合せにおいて、少なくとも1つは発光性基、他の少なくとも1つは電子輸送性基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送性発光層と、一般式【4】

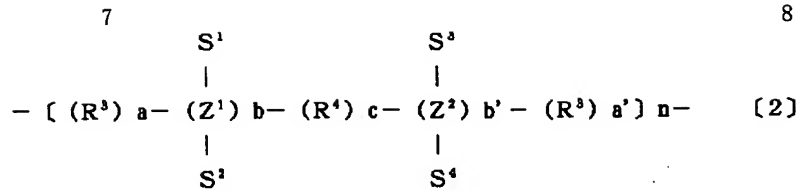
【化8】

である。ただし、a、a'およびcが同時に0になることはない。またaおよびa'が同時に0の場合、R<sup>8</sup>はホール輸送性基である。さらにaまたはa'が1以上で、かつcが1以上の場合、R<sup>8</sup>は酸素原子、CX<sub>2</sub>基、NY基またはアルキレン基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送層とからなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項6】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、一般式【2】

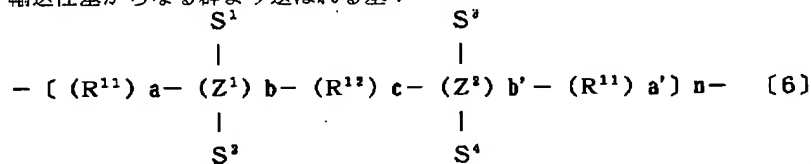
【化9】



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^3$ は電子輸送性基、 $R^4$ は酸素原子、または $CX_2$ 基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基\*

\*を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^4$ は電子輸送性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^4$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、NY基またはアルキレン基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送層と、一般式[6]

【化10】



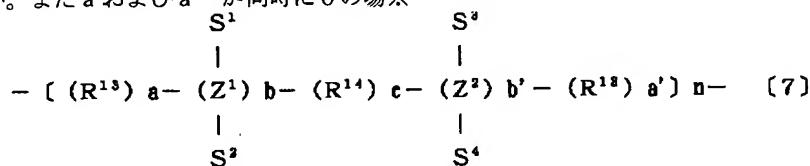
(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^{11}$ は発光性基またはホール輸送性基、 $R^{12}$ は酸素原子、または $CX_2$ 基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基およびホール電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合※

※合、 $R^{12}$ は発光性基またはホール輸送性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^{12}$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、NY基またはアルキレン基である。そして $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ の組合せにおいて、少なくとも1つは発光性基、他の少なくとも1つはホール輸送性基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送性発光層とからなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項7】 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、

前記発光媒体が、一般式[7]

【化11】



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^{13}$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $R^{14}$ は酸素原子、または $CX_2$ 基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる

基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^{14}$ は電子輸送性基、発光性基およ

びホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらにaまたはa'が1以上で、かつcが1以上の場合、R<sup>14</sup>は酸素原子、CX<sub>2</sub>基、NY基またはアルキレン基である。そしてR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、S<sup>3</sup>およびS<sup>4</sup>の組合せにおいて、少なくとも1つは電子輸送性基、他の少なくとも1つは発光性基、さらに他の少なくとも1つはホール輸送性基である。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子およびホール輸送性発光層からなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項8】 発光層にドーパントを有することを特徴とする請求項2ないし7のいずれかに記載の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【請求項9】 電子注入電極またはホール注入電極上に保護膜を有することを特徴とする請求項2ないし7のいずれかに記載の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光情報表示や光情報処理などの分野で用いられる有機電界発光材料、およびこれを用いた発光素子、表示素子などの電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 光情報表示や光情報処理などの分野では、最近、有機電界発光材料が注目されている。この有機電界発光材料とは、ある特定の有機材料に対して、電極から電圧を印加することによりその材料固有の光を発光させる材料である。その光はその材料の蛍光スペクトルにはほぼ一致する。電界発光は、一般に電圧印加によって材料に注入された電子とホールが発光材料中で再結合して緩和することによって光を発する現象である。有機材料では古くからアントラセンからの青色の電界発光が知られている。一方、無機材料でも半導体からの発光がよく知られている。現在では赤色や黄色の発光ダイオード(LED)は高輝度かつ安定な発光材料である。また赤色、オレンジ色、緑色のLEDを一つに組合せた街頭表示用3色ディスプレイも実用化されている。

【0003】 Appl. Phys. Lett., Vol. 51, No. 12 (1987) p. 913-915 40  
には、有機材料を用いた2層型電界発光素子が記載されている。この電界発光素子はITO(Indium Tin Oxide)上にホール注入層、発光層、MgAg合金の電子注入電極を順番に蒸着したものであり、こ\*

\*の素子に数十ボルトの電圧を印加することにより発光層に電子とホールが注入され発光が生じる。発光色は発光材料を種々選択することによって可能となり、例えばアルミキノリノール錯体(Alq<sub>3</sub>)を使えば緑色の発光が得られる。しかしながら、この素子ではMgAg電極と発光層が接触しているため、電子注入と発光の効率が良くないという問題点がある。また蒸着した材料の結晶化の問題が顕著であり、結晶化によって素子は発光しなくなる。また、発光に伴う素子の発熱によって素子温度が著しく上昇し、電極と有機層が剥離し易くなるという問題点を有している。

【0004】 発光効率を高めるために斉藤らは3層型有機電界発光素子を考案した(Japanese Journal of Applied Physics Vol. 27, No. 2, 1988, pp. L269-L271およびJapanese Journal of Applied Physics Vol. 27, No. 4, 1988, pp. L713-L715)。素子構成はITO電極-ホール注入層-発光層-電子注入層-MgAg電極の有機3層構造となっている。この素子では、ホールはホール注入層から、電子は電子注入層から別々に発光層に注入されるため、注入効率が向上した。このため発光に必要な閾値電圧は数Vであり、また無機材料では困難であった青色の発光も同程度の閾値電圧で実現した。しかしながら、素子の発熱は改善されておらず、電極-有機層の界面剥離が生じやすい。

【0005】 一方、このような電子輸送剤、発光剤、ホール輸送剤をポリマー化することにより劣化や結晶化を防ぐ試みがあるが、結晶化は防げるものの注入効率の低下や電極界面との剥離の問題は解決していない。

【0006】

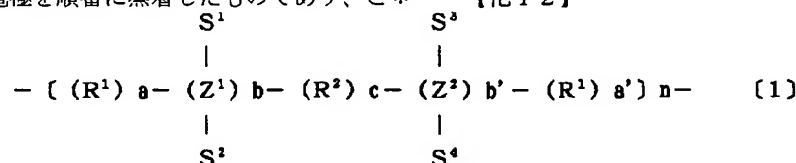
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであって、ホール輸送性、発光性および電子輸送性に優れ、電極界面との密着性に優れ、しかも加工性にも優れた新規な有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料、ならびにこのような有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料が用いられている有機電界発光素子などの表示用素子を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は次の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料および素子である。

(1) 一般式〔1〕

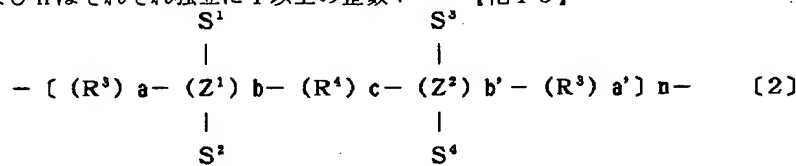
〔化12〕



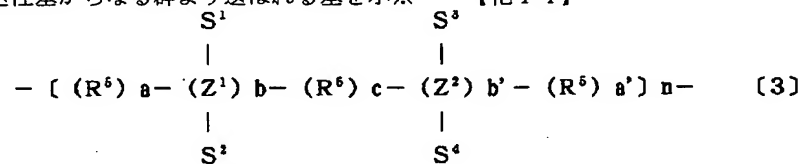
(式中、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はそれぞれ独立にSiまたはGe、R 50 <sup>1</sup>は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基から

11

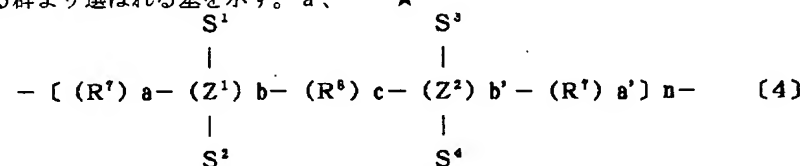
なる群より選ばれる基、 $R^2$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、 $X$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、 $NY$ 基（ここで、 $Y$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数\*



（式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立に $Si$ または $Ge$ 、 $R^3$ は電子輸送性基、 $R^4$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、 $X$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、 $NY$ 基（ここで、 $Y$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基を示す※



（式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立に $Si$ または $Ge$ 、 $R^5$ は発光性基、 $R^6$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、 $X$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、 $NY$ 基（ここで、 $Y$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基および発光性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基および発光性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、



（式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立に $Si$ または $Ge$ 、 $R^7$ はホール輸送性基、 $R^8$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、 $X$ は水素原子、またはアルキル基およびアリ

12

\*である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^2$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^2$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、 $NY$ 基またはアルキレン基である。）で表わされる化合物からなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料。

（2）電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、一般式〔2〕

【化13】

※す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^4$ は電子輸送性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^4$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、 $NY$ 基またはアルキレン基である。）で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送層、一般式〔3〕

【化14】

★ $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^6$ は発光性基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^6$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、 $NY$ 基またはアルキレン基である。）で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる発光層、および一般式〔4〕

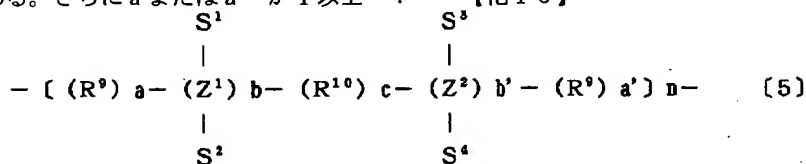
【化15】

（ここで、 $Y$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン

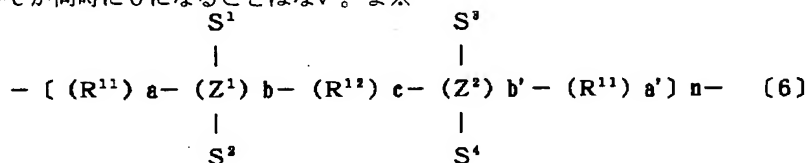


13

ン基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$  および  $c$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$  および  $c$  が同時に0になることはない。また  $a$  および  $a'$  が同時に0の場合、 $R^6$  はホール輸送性基である。さらに  $a$  または  $a'$  が1以上



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  はそれぞれ独立に Si または Ge、 $R^9$  は発光性基または電子輸送性基、 $R^{10}$  は酸素原子、または  $CX_2$  基 (ここで、X は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY 基 (ここで、Y は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、発光性基および電子輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$  および  $c$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$  および  $c$  が同時に0になることはない。ま※



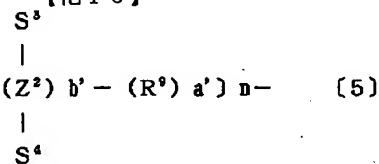
(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$  はそれぞれ独立に Si または Ge、 $R^{11}$  は発光性基またはホール輸送性基、 $R^{12}$  は酸素原子、または  $CX_2$  基 (ここで、X は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY 基 (ここで、Y は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、発光性基およびホール電子輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$  および  $c$  はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$  および  $n$  はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$  および  $c$  が同時に0になることはない。また  $a$  および  $a'$  が同時に0の場合、 $R^{12}$  は発光性基またはホール輸送性基である。さらに  $a$  または  $a'$  が1以上で、かつ  $c$  が1以上の場合、 $R^{12}$  は酸素原子、

14

\*で、かつ  $c$  が1以上の場合、 $R^6$  は酸素原子、 $CX_2$  基、NY 基またはアルキレン基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送層からなる群より選ばれる少なくとも1層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(3) 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、少なくとも、一般式〔5〕

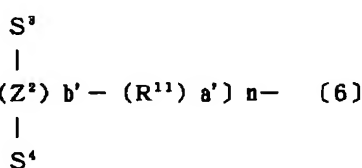
【化16】



※  $a$  および  $a'$  が同時に0の場合、 $R^{10}$  は発光性基または電子輸送性基である。さらに  $a$  または  $a'$  が1以上で、かつ  $c$  が1以上の場合、 $R^{10}$  は酸素原子、 $CX_2$  基、NY 基またはアルキレン基である。そして  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  の組合せにおいて、少なくとも1つは発光性基、他の少なくとも1つは電子輸送性基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送性発光層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(4) 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、少なくとも、一般式〔6〕

【化17】

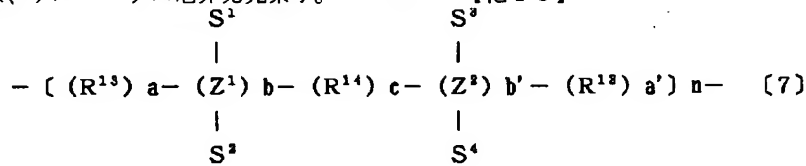


$CX_2$  基、NY 基またはアルキレン基である。そして  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$  および  $S^4$  の組合せにおいて、少なくとも1つは発光性基、他の少なくとも1つはホール輸送性基である。) で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送性発光層を有することを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(5) 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、前記一般式〔5〕で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送性発光層と、前記一般式〔4〕で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送層とからなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(6) 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、前記一般式〔2〕で表わされるケイ素、

ゲルマニウム電界発光材料からなる電子輸送層と、前記一般式〔6〕で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなるホール輸送性発光層とからなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。 \*



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立にSiまたはGe、 $R^{13}$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $R^{14}$ は酸素原子、またはCX<sub>2</sub>基(ここで、Xは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、NY基(ここで、Yは水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。)、アルキレン基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $a$ 、 $a'$ 、 $b'$ および $c$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $b$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。ただし、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^{14}$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^{14}$ は酸素原子、CX<sub>2</sub>基、NY基またはアルキレン基である。そして $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ の組合せにおいて、少なくとも1つは電子輸送性基、他の少なくとも1つは発光性基、さらに他の少なくとも1つはホール輸送性基であ

\* (7) 電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する有機電界発光素子において、前記発光媒体が、一般式〔7〕

【化18】

る。)で表わされるケイ素、ゲルマニウム電界発光材料からなる電子およびホール輸送性発光層からなることを特徴とする有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(8) 発光層にドーパントを有することを特徴とする上記(2)ないし(7)のいずれかに記載の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

(9) 電子注入電極またはホール注入電極上に保護膜を有することを特徴とする上記(2)ないし(7)のいずれかに記載の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子。

【0008】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料は、前記一般式〔1〕で表わされる繰返し単位を有する化合物からなる。前記一般式〔1〕の $R^1$ は、それぞれ独立に電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基であり、化合物中に $R^1$ が2以上存在する場合、基の組合せはどのような組合せであつてもよい。

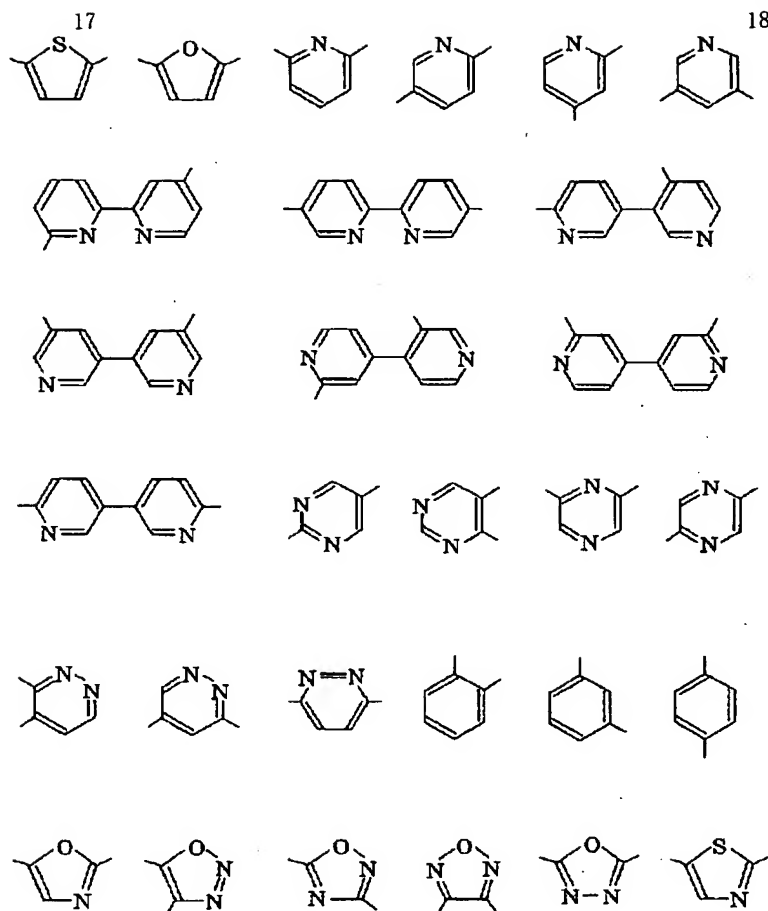
【0009】 $R^1$ の電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基としては、 $\pi$ 共役系基であることが好ましい。このような基を、具体的に例示すると、電子輸送性基としては次の基およびこれらの基の組合せられた基などがあげられる。

【0010】

【化19】

(10)

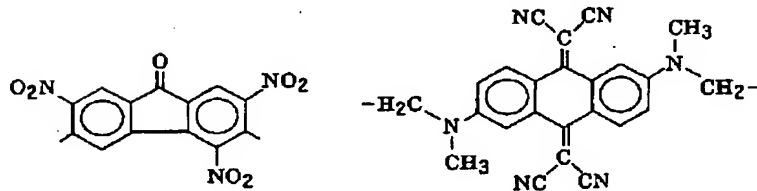
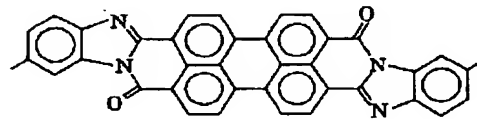
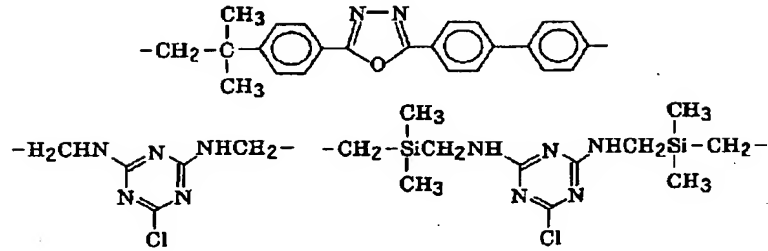
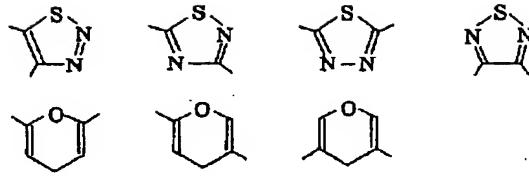
特開平6-234968



[0011]

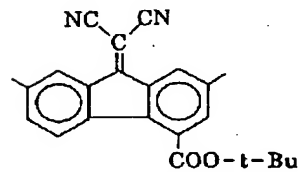
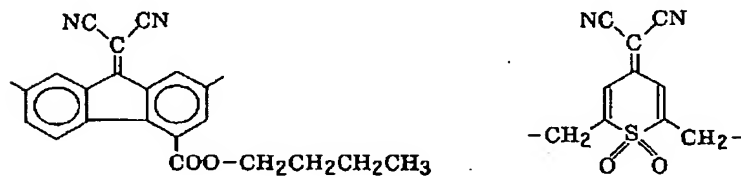
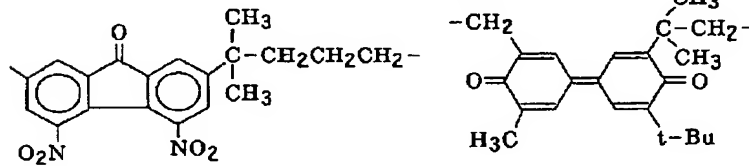
[化20]

19



【0012】

\* \* 【化21】

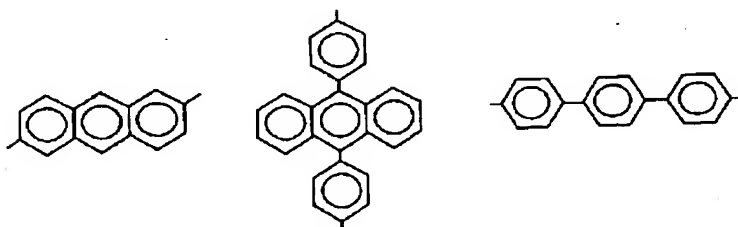
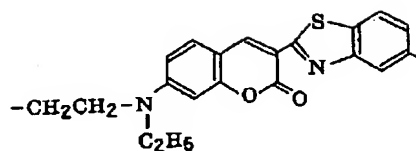
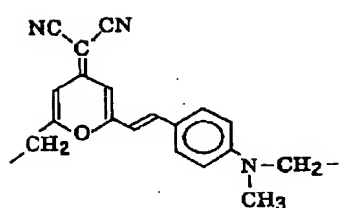
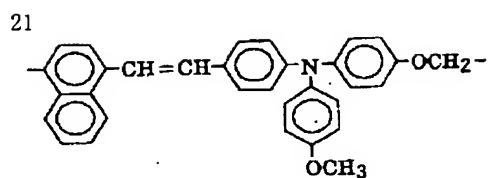


これらの中ではオキサジアゾール基が好ましい。

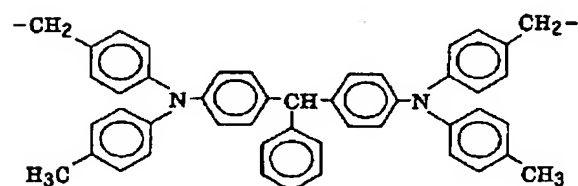
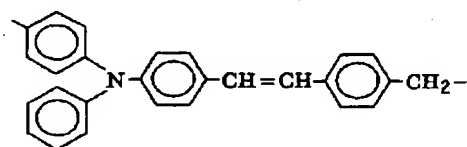
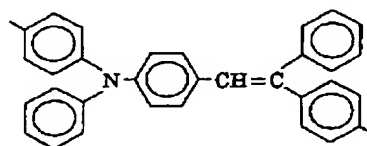
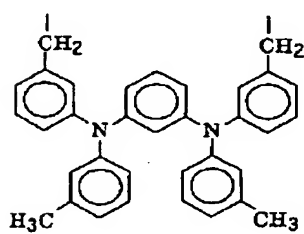
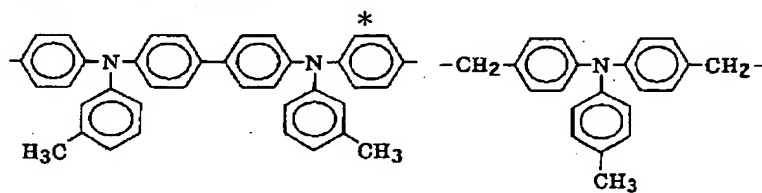
【0013】発光性基としては、次の基などがあげられ

る。

【化22】

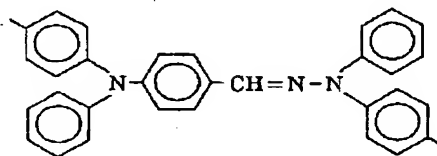
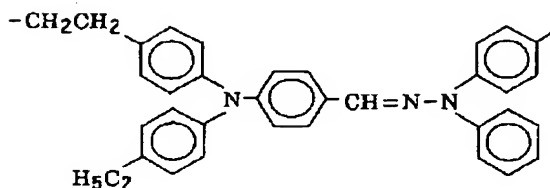
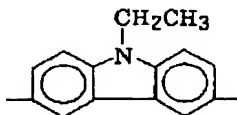
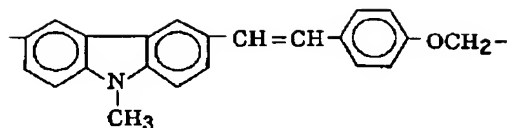


【0014】ホール輸送性基としては、次の基などがあ 20\* 【化23】  
げられる。



【0015】

【化24】



【0016】前記一般式〔1〕における $R^2$ は酸素原子、または $CX_2$ 基（ここで、 $X$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、 $NY$ 基（ここで、 $Y$ は水素原子、またはアルキル基およびアリール基からなる群より選ばれる基である。）、アルキレン基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基であり、化合物中に $R^2$ が2以上存在する場合は、その組合せはどのような組合せであってもよい。

【0017】上記 $X$ の具体的なものとしては、水素、メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基等の炭素数6～20のアリール基があげられる。また上記 $Y$ の具体的なものとしては、水素、メチル基、エチル基等の炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、トリル基等の炭素数6～20のアリール基があげられる。電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基としては、それぞれ前記 $R^1$ で例示した基があげられる。酸素原子、 $CX_2$ 基、 $NY$ 基およびアルキレン基の中ではメチレン基または酸素原子が好ましい。

【0018】また前記一般式〔1〕における $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。これらのうち $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ がアルキル基またはアルキルオキシ基である

場合は、メチル基またはメトキシ基であることが好ましい。

【0019】 $S^1 \sim S^4$ のアルキル基としては、直鎖または分岐状の炭素数1～6、好ましくは1～3のアルキル基があげられる。このようなアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、 $sec$ -ブチル基、 $sec$ -アミル基等の2級アルキル基； $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基等の3級アルキル基などをあげることができる。

【0020】 $S^1 \sim S^4$ のアリール基としては、炭素数6～20のアリール基があげられる。アリール基は置換基を有していてもよい。このようなアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基などをあげることができる。

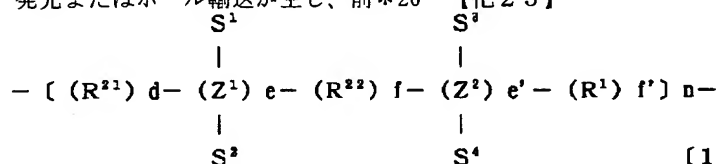
【0021】 $S^1 \sim S^4$ のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、 $\alpha$ -メチルベンジル基、トリルメチル基などをあげることができる。

【0022】 $S^1 \sim S^4$ のアルキルオキシ基としては、直鎖または分岐状の炭素数1～6、好ましくは1～3のアルキルオキシ基があげられる。このようなアルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基等の直鎖状アルキルオキシ基；イソプロポキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $sec$ -アモキシ基等の2級アルキルオキシ基； $tert$ -ブトキシ基、 $tert$ -アモキシ基等の3級アルキルオキシ基などをあげることができる。

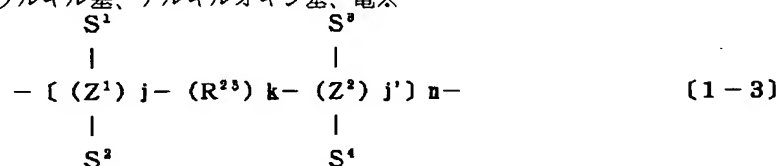
【0023】 $S^1 \sim S^4$ の電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基としては、それぞれ前記 $R^1$ で例示した基があげられる。ここで置換のための結合手以外の結合手には水素原子が結合する。

【0024】前記一般式〔1〕において、 $a$ 、 $a'$ および $c$ が同時に0になることはない。また $a$ および $a'$ が同時に0の場合、 $R^2$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基である。さらに $a$ または $a'$ が1以上で、かつ $c$ が1以上の場合、 $R^2$ は酸素原子、 $CX_2$ 基、 $NY$ 基またはアルキレン基である。すなわち、 $R^1$ が結合する場合、 $R^2$ としては電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基は結合しない。 $n$ は1~1000、好ましくは50~500であるのが望ましい。

【0025】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料は、 $R^1$ または $R^2$ に電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基が結合することにより、あるいは $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ または $S^4$ に電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基が置換することにより、電圧の印加された場合に電子輸送、発光またはホール輸送が生じ、前\*20



(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立に $Si$ または $Ge$ 、 $R^{21}$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $R^{22}$ は酸素原子、 $CX_2$ 基( $X$ は前記と同じものを示す。)、 $NY$ 基( $Y$ は前記と同じものを示す。)またはアルキレン基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルオキシ基、電\*



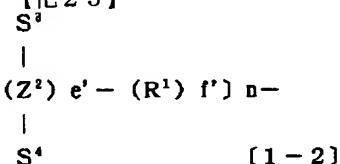
(式中、 $Z^1$ 、 $Z^2$ はそれぞれ独立に $Si$ または $Ge$ 、 $R^{23}$ は電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ および $S^4$ はそれぞれ独立に水素原子、またはアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキルオキシ基、電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を

\*記一般式〔1〕で表わされる繰返し単位を有する化合物全体の電子輸送性、発光性またはホール輸送性が促進される。

【0026】本発明においては、 $R^1$ または $R^2$ 、あるいは $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ または $S^4$ を電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基にすることにより、有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料に電子輸送性、発光性またはホール輸送性を持たせることができる。これらの基は単独で用いることもできるし、また組合せることにより、電子輸送性と発光性、発光性とホール輸送性、電子輸送性とホール輸送性、または電子輸送性と発光性とホール輸送性の特性を併せ持たせることも可能となる。基の組合せに特に制限はなく、例えば $R^1$ に電子輸送性基を付与し、 $S^1$ と $S^2$ に発光性基を付与することにより、電子輸送性と発光性の両特性を併せ持たせることが可能である。

【0027】前記一般式〔1〕で表わされる具体的な化合物として、下記一般式〔1-2〕および〔1-3〕で表わされる化合物があげられる。

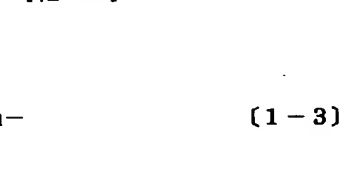
【化25】



※電子輸送性基、発光性基およびホール輸送性基からなる群より選ばれる基を示す。 $d'$ 、 $e'$ および $f$ はそれぞれ独立に0以上の整数、 $d$ 、 $e$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。)

【0028】

【化26】



示す。 $j'$ は0以上の整数、 $j$ 、 $k$ および $n$ はそれぞれ独立に1以上の整数である。)

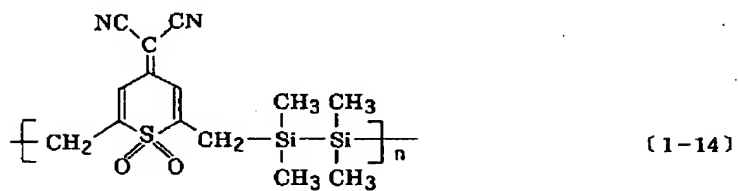
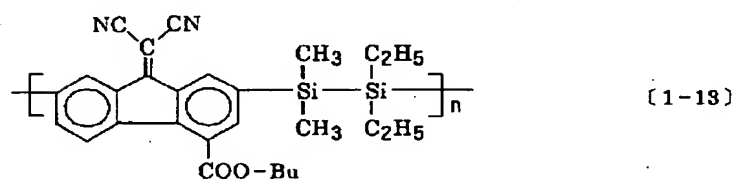
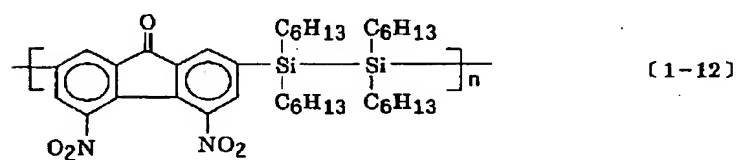
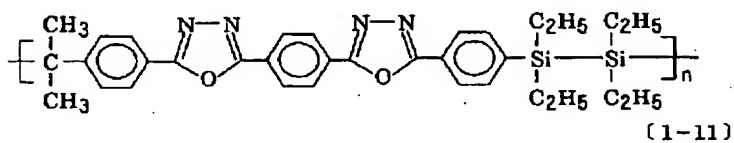
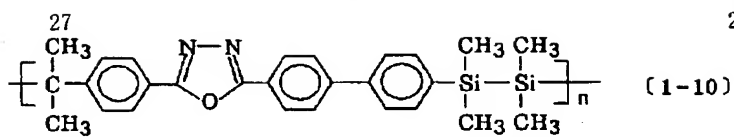
【0029】前記一般式〔1〕で表わされる化合物としては、具体的には、以下の化合物が例示される。なお各式中、 $n$ は前記と同じである。

【化27】

(15)

特開平6-234968

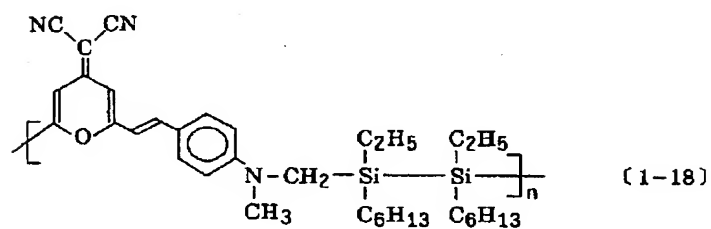
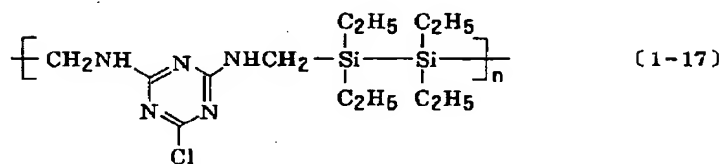
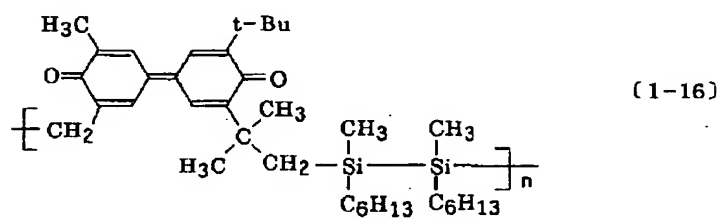
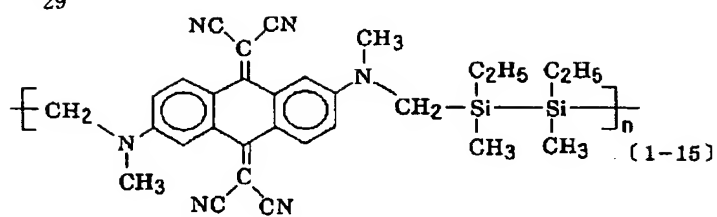
28



【0030】

【化28】

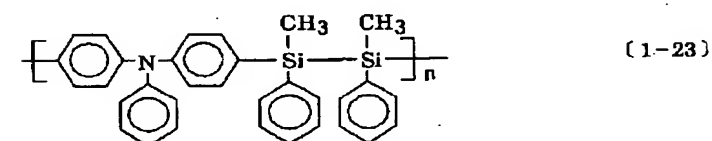
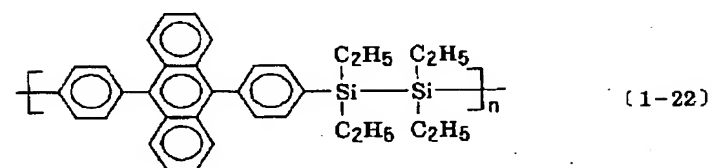
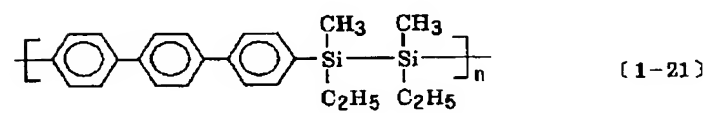
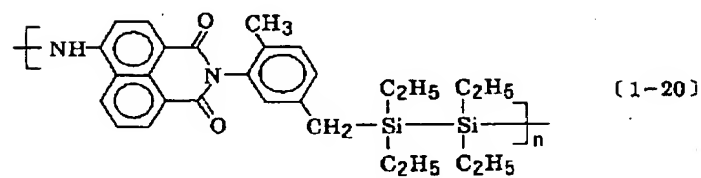
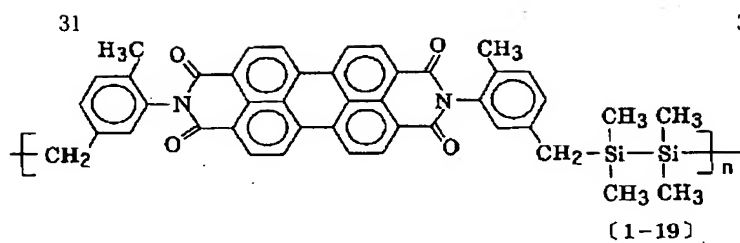




(17)

特開平6-234968

32



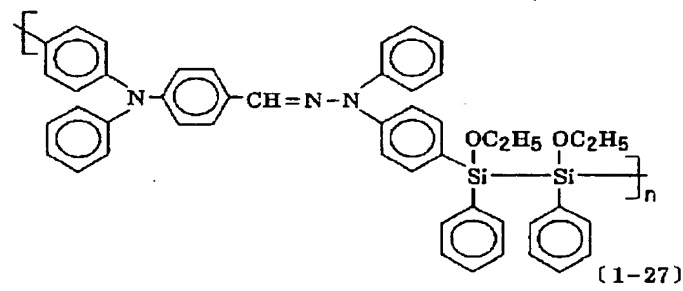
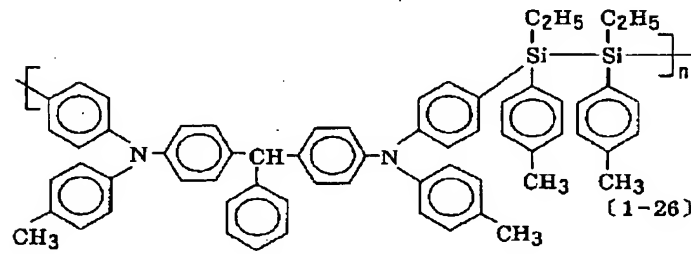
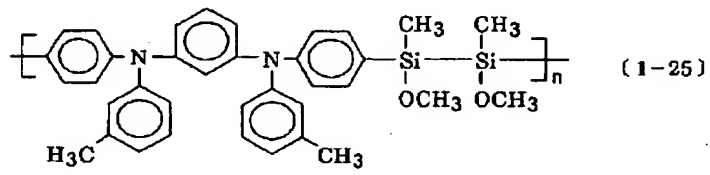
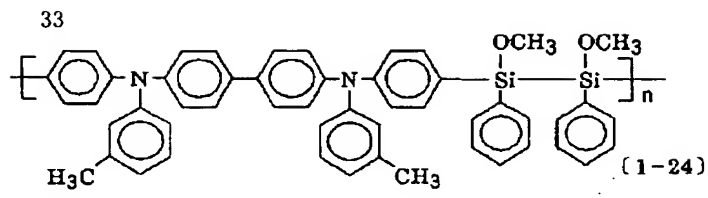
【0032】

【化30】

(18)

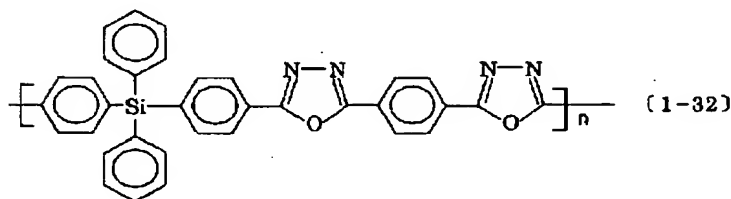
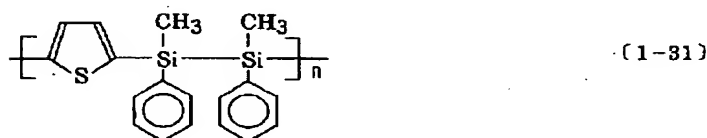
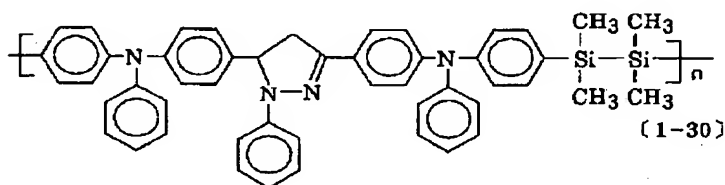
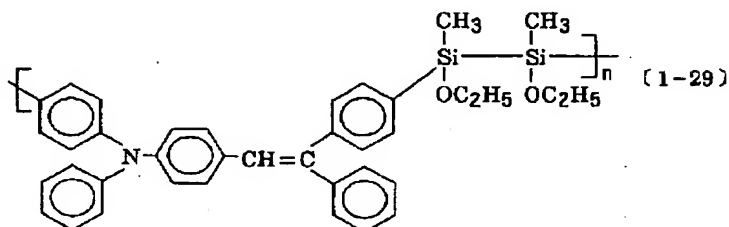
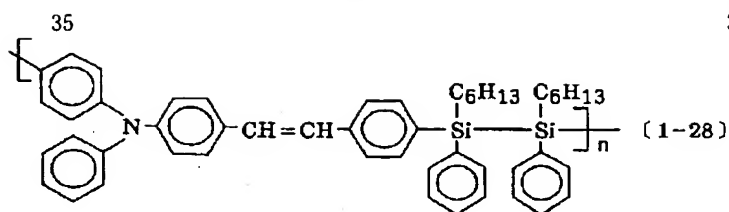
特開平6-234968

34



[0033]

[化31]



【0034】上記化合物において、電子輸送性を有する化合物は、式〔1-10〕～〔1-17〕、〔1-32〕

発光性を有する化合物は、式〔1-18〕～〔1-22〕

ホール輸送性を有する化合物は、式〔1-23〕～〔1-31〕

電子輸送性および発光性を有する化合物は、式〔1-10〕、〔1-11〕、〔1-19〕、〔1-20〕、〔1-32〕

ホール輸送性および発光性を有する化合物は、式〔1-18〕、〔1-21〕、〔1-22〕、〔1-24〕、〔1-27〕、〔1-28〕、〔1-29〕、〔1-31〕

電子輸送性、発光性およびホール輸送性を有する化合物は、式〔1-10〕、〔1-11〕、〔1-22〕、〔1-32〕

で示されている化合物である。上記化合物の中では、特

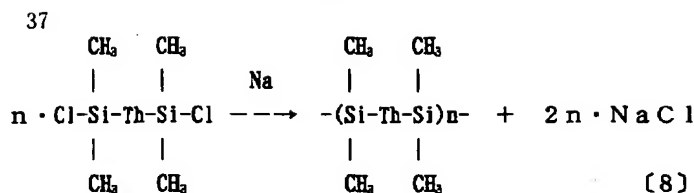
に〔1-10〕、〔1-11〕、〔1-28〕、〔1-31〕、〔1-32〕が好ましい。

【0035】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料は $R^1$ または $R^2$ 骨格を有する有機誘導体とSiまたはGe骨格を有するケイ素、ゲルマニウム系誘導体とを適当な触媒の存在下で縮合反応を行うことにより製造することができる。

【0036】この反応に用いられる触媒としては、Na、Pd系錯体等をあげることができ、特にNaが好ましい。

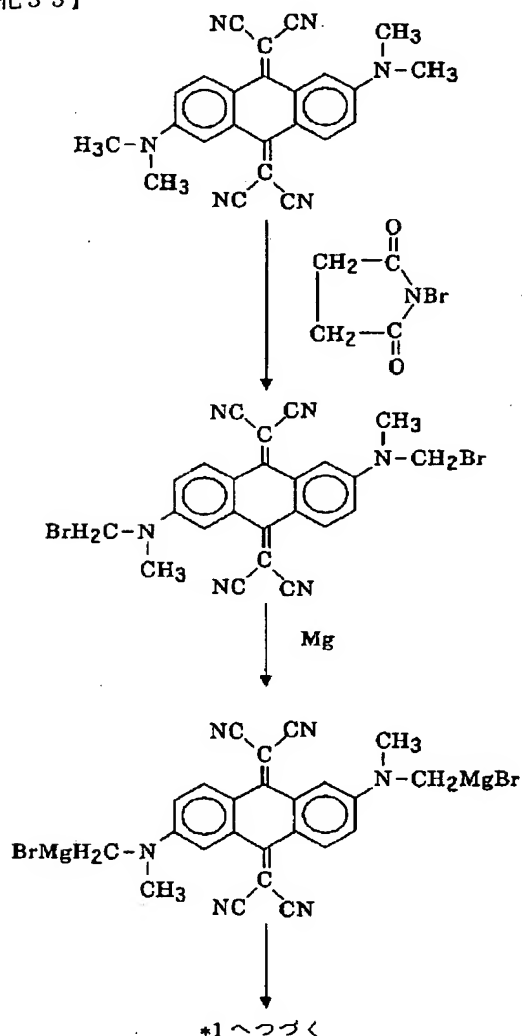
【0037】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料の製造方法を、 $R^1$ がチエニル(Th)、 $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ 、 $S^4$ がともにメチル基、aが1、b、b'が1、a'、cが0であるチエニルシラン誘導体を原料として用いた場合を例にとって説明すると、下記反応式〔8〕で示される反応を経て得られる。

〔化32〕



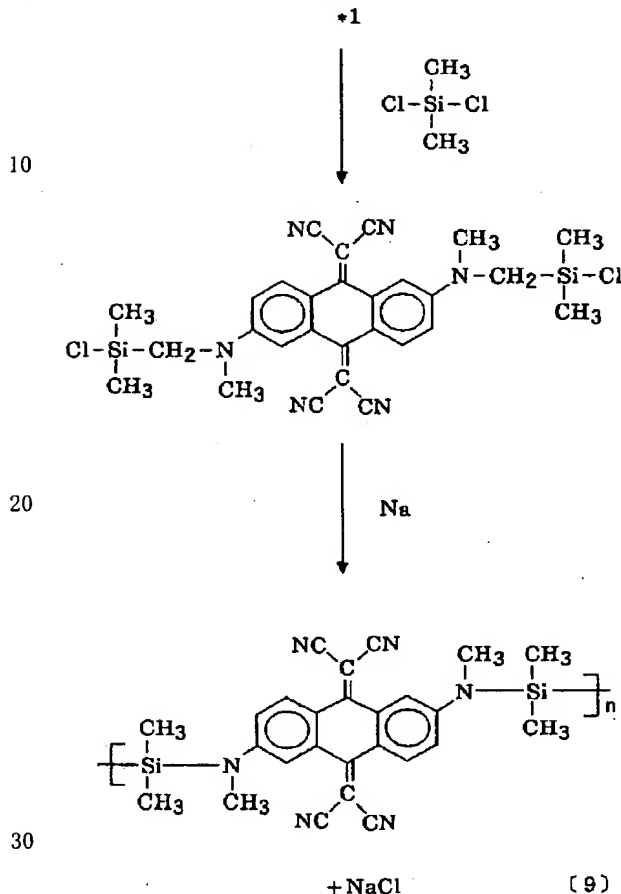
【0038】また別の電界発光材料の製造方法を下記反応式〔9〕に示す。

【化 3 3】



【 0 0 3 9 】

【化34】



【0040】上記反応式から明かなように、シラン誘導体の縮合の際にNaClが生じる。このためNaはモノマーに対して1.0～5モル、好ましくは2～5モルのNaを用いるのが望ましい。

【0041】またこの反応は、通常液相で行われる。この反応の際には、原料として用いられるケイ素、ゲルマニウム誘導体、さらに生成するポリケイ素、ゲルマニウム系誘導体に対して化学的に不活性であり、かつ原料として用いられるケイ素、ゲルマニウム系誘導体を溶解する溶剤が用いられる。このような溶剤としては、例えば芳香族炭化水素系溶剤、脂肪族飽和系炭化水素系溶剤、脂肪族飽和ハロゲン化炭化水素系溶剤、脂肪族不飽和炭化水素系溶剤、エーテル系溶剤などの各種溶剤が用いられ、特にトルエンが好ましい。これらの溶剤は、単独にて、または2種類以上の混合物として用いられる。

【0042】反応は、通常 $-20\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行うのが望ましい。またこの反応は、減圧下ないし通常 $60\text{ kg/cm}^2$

$\cdot G$ の加圧下で行うことができるが、好ましくは $0 \sim 30 \text{ kg/cm}^2 \cdot G$ 、特に $0 \sim 5 \text{ kg/cm}^2 \cdot G$ の常圧ないし加圧下で行うのが望ましい。反応時間は反応温度および圧力条件などに応じて適宜設定され、特に限定されないが、通常 $5 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間で行うのが望ましい。さらに上記反応は、例えばアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

【0043】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子は、電子注入電極、ホール注入電極およびこれらの電極間に発光媒体を有する素子であって、発光媒体の少なくとも一部に前記有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を用いたものである。発光媒体としては、電子輸送層、発光層およびホール輸送層からなる3層構造のもの、電子輸送性と発光性の両方の特性を併せ持つ電子輸送性発光層およびホール輸送層からなる2層構造のもの、ホール輸送性と発光性の両方の特性を併せ持つホール輸送性発光層および電子輸送層からなる2層構造のもの、電子輸送性とホール輸送性と発光性の三つの特性を併せ持つ電子およびホール輸送性発光層からなる1層構造のもの、などがあげられる。

【0044】これらの各発光媒体は、前記一般式〔1〕の $R^1$ または $R^2$ 、あるいは $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ または $S^4$ の選択により、任意の機能を付与したものとして得ることができる。例えば、 $R^1$ 、 $S^1 \sim S^4$ または $R^2$ を電子輸送性基にすることにより電子輸送層が得られ、 $R^1$ 、 $S^1 \sim S^4$ または $R^2$ を発光性基にすることにより発光層が得られ、 $R^1$ 、 $S^1 \sim S^4$ または $R^2$ をホール輸送性基にすることによりホール輸送層が得られ、 $R^1$ または $R^2$ を発光性基、 $S^1 \sim S^4$ をホール輸送性基にすることによりホール輸送性発光層が得られ、 $R^1$ または $R^2$ を発光性基、 $S^1 \sim S^4$ を電子輸送性基にすることにより電子輸送性発光層が得られ、 $R^1$ または $R^2$ を発光性基、 $S^1$ または $S^2$ をホール輸送性基、 $S^3$ または $S^4$ を電子輸送性基にすることにより電子およびホール輸送性発光層が得られる。

【0045】従って電子輸送層の材料としては前記一般式〔2〕で表わされる電界発光材料、発光層の材料としては前記一般式〔3〕で表わされる電界発光材料、ホール輸送層の材料としては前記一般式〔4〕で表わされる電界発光材料、電子輸送性発光層の材料としては前記一般式〔5〕で表わされる電界発光材料、ホール輸送性発光層の材料としては前記一般式〔6〕で表わされる電界発光材料、電子およびホール輸送性発光層の材料としては前記一般式〔7〕で表わされる電界発光材料が使用できる。

【0046】本発明の請求項2の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔2〕で表わされる電子輸送性の電界発光材料からなる電子輸送層、前記一般式〔3〕で表わされる発光性の電界発光材料からなる発光層、または前記一般式〔4〕で表わされるホール輸送性の電界発光材料からなるホール輸送層の少なくとも1層から構成され

る素子である。この場合、電子輸送層、発光層およびホール輸送層の各層が本発明の電界発光材料からなるものでもよく、また任意の2層が本発明の電界発光材料からなり、他の1層が有機分子またはポリマー等の公知の材料からなるもの、または任意の1層が本発明の電界発光材料からなり、他の2層が公知の材料からなるものであってもよい。

【0047】請求項3の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔5〕で表わされる電子輸送性および発光性の電界発光材料からなる電子輸送性発光層を有する素子である。他の層は本発明の電界発光材料からなるものでもよく、公知の材料からなるものでもよく、場合によってはなくてもよい。

【0048】請求項4の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔6〕で表わされるホール輸送性および発光性の電界発光材料からなるホール輸送性発光層を有する素子である。他の層は本発明の電界発光材料からなるものでもよく、公知の材料からなるものでもよく、場合によってはなくてもよい。

【0049】請求項5の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔5〕で表わされる電子輸送性および発光性の電界発光材料からなる電子輸送性発光層、および前記一般式〔4〕で表わされるホール輸送性の電界発光材料からなるホール輸送層の2層から構成される素子である。

【0050】請求項6の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔2〕で表わされる電子輸送性の電界発光材料からなるホール輸送層、および前記一般式〔6〕で表わされるホール輸送性および発光性の電界発光材料からなるホール輸送性発光層の2層から構成される素子である。

【0051】請求項7の電界発光素子は、発光媒体が前記一般式〔7〕で表わされる電子輸送性とホール輸送性と発光性とを有するの電界発光材料からなる電子およびホール輸送性発光層の1層から構成される素子である。

【0052】このように本発明では、発光媒体として前記有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を用いることにより、電子輸送性、発光性またはホール輸送性と層構成とを自在に組合せた設計を行うことが可能である。

【0053】ホール注入電極としては、ITOなどの公知の電極、電子注入電極としては、Mg、Ag、In、Ca等の公知の電極が制限なく使用できる。

【0054】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子は、ホール注入電極上に、前記有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料をスピンコーティング法または蒸着法などの方法より薄膜状に積層した後、さらに電子注入電極を積層する方法、その他の方法により製造することができる。

【0055】例えば、ITO等のホール注入電極上にホール輸送性ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を薄膜状に形成し、その上に発光性ケイ素、ゲルマニウム電界発

光材料を薄膜状に形成し、その上に電子輸送性ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を薄膜状に形成し、その上にMg、In、Ca等の電子注入電極を蒸着することにより、3層型ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子を作製することができる。またITO電極上にホール輸送性ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を薄膜状に形成し、その上に発光性ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を薄膜状に形成し、その上にオキサジアゾール系の電子輸送性の分子を蒸着し、3層型電界発光素子を作製することも可能であるし、発光性ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料の上にMg等の電子注入電極を蒸着し、2層型電界発光素子を作製することも可能である。

【0056】本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子では、発光層にドーパント分子を添加することも可能である。このドーパント分子は発光性材料からのエネルギー移動またはキャリアのトラップになって発光するものである。このような分子は層中に分散または共蒸着することも可能である。

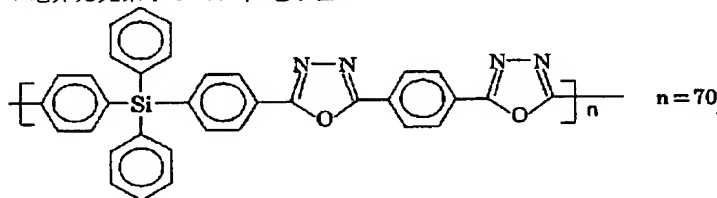
【0057】また有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子の電子注入電極またはホール注入電極上に酸化保護膜などの保護膜をスピンコーティング法または蒸着法などの方法により積層することも可能である。このような保護膜の存在によって電極の安定性が増し、素子としての実用性が高まる。このような保護膜としては仕事関数の大きな金属やエポキシ系の接着剤やシリコン系またはフッ素系樹脂の封止材も用いることができる。

【0058】このようにして得られた電界発光素子は、電子およびホール注入電極から電圧を印加することによって発光させることができる。印加する電圧はDC印加電圧のみならず、パルス印加や三角波等の駆動波形によって発光させることも可能である。特にパルスを用いた場合にはDC電圧印加に比べて電力消費が格段に少なくて済む。このように特定の電圧の波形で駆動することにより、電界発光素子を表示素子として利用することもできる。

【0059】また有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子は、電子注入電極およびホール注入電極としてマトリックス電極または薄膜トランジスタ(TFT)電極等のパターンを施して駆動し、表示素子として利用することも可能である。

【0060】

【実施例】図1ないし図4に本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子を例示した。図において、1は電界発光素子であり、図1の電界発光素子1では、電子注\*



\*入電極2およびホール注入電極3間に電子輸送層4、発光層5およびホール輸送層6が形成されている。これらの3層はそれぞれ前記一般式〔2〕、〔3〕および

〔4〕で表わされる有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料から形成され、発光媒体7を構成している。図1の電界発光素子1は3層構造の3層型電界発光素子であり、請求項2の電界発光素子に対応するものである。

【0061】図2の電界発光素子1は2層構造の3層型電界発光素子であり、請求項5に対応するものである。その発光媒体7は電子輸送性と発光性とを併せ持つ電子輸送性発光層8およびホール輸送層6からなり、これらの層がそれぞれ前記一般式〔5〕および〔4〕で表わされる有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料から形成されている。

【0062】図3の電界発光素子1も2層構造の3層型電界発光素子であり、請求項6に対応するものである。その発光媒体7は電子輸送層4およびホール輸送性と発光性とを併せ持つホール輸送性発光層9からなり、これらの層がそれぞれ前記一般式〔2〕および〔6〕で表わされる有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料から形成されている。

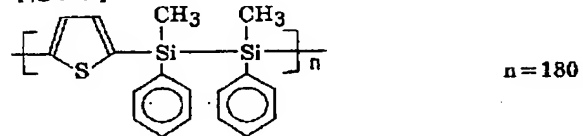
【0063】図4の電界発光素子1は1層構造の3層型電界発光素子であり、請求項7に対応するものである。その発光媒体7は電子輸送性とホール輸送性と発光性とを併せ持つ電子およびホール輸送性発光層10からなり、この層が前記一般式〔7〕で表わされる前記有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料から形成されている。

【0064】以下、本発明をさらに具体的な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

基板洗浄剤、超純水およびアセトン中で超音波洗浄したITOガラス基板上に、ホール輸送層として、式

【化35】



で表わされるポリ(フェニルメチルジシラン)チエニレンのジクロロエタン溶液を用いて、スピンコーティング法により膜厚500オングストロームの薄膜を作成した。次にこの薄膜上に、電子輸送性発光層として、式

【化36】

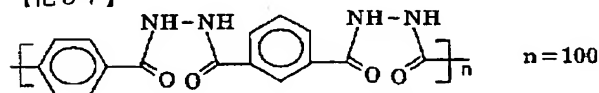
で表わされる化合物のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を用いて、スピコーティング法により膜厚500オングストロームの薄膜を作成した。

【0065】その後、真空中100℃で4時間乾燥した。次いで電極としてマグネシウムおよび銀を蒸着法により、それぞれ500オングストローム、1500オングストロームの膜厚に成膜した。蒸着時の真空度は $5 \times 10^{-6}$  torr以下であった。このようにして得られた素子にITO側がプラスになるように20Vの直流電圧を印可すると、明瞭な500nmの青色の発光が観察された。

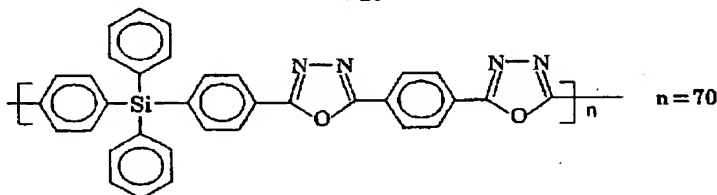
#### 【0066】実施例2

実施例1と同様にしてホール輸送層として膜厚500オングストロームのポリ(フェニルメチルジシラン)チエニレンの薄膜を成膜した後、この薄膜上に発光層として、式

#### 【化37】



\*20



で表わされる化合物を500オングストロームの膜厚に成膜後、電極としてマグネシウムと銀をそれぞれ500オングストローム、1500オングストローム蒸着した。この場合、上記化合物は電子輸送層として機能する。

【0068】このようにして得られた素子にITO側がプラスになるように10Vの直流電圧を印可すると、明瞭な500nmの青色の発光が観察された。

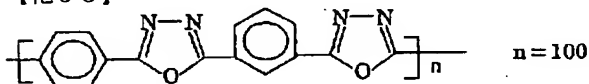
#### 【0069】

【発明の効果】以上の通り、本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料は前記一般式〔1〕で表わされる有機化合物からなり、 $R^1$ または $R^2$ 、あるいは $S^1$ 、 $S^2$ 、 $S^3$ または $S^4$ に電子輸送性基、発光性基またはホール輸送性基が結合することにより、化合物に電子輸送性、発光性またはホール輸送性が与えられ、またSiまたはGeにより電極との密着性が良く、しかも加工性に優れているので、優れた発光特性を有する。このため本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料は、電界発光効果を利用した有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光素子への応用に好適である。

【0070】また本発明の有機ケイ素、ゲルマニウム電

\*で表わされるポリ(1,4-フェニレン-2,5-オキサジアゾリレン-1,3-フェニレン)2,5-オキサジアゾリレン中間体のジメチルアセトアミド溶液を用いて、スピコーティング法により膜厚1000オングストロームの薄膜を作成した。その後、真空中300℃で4時間熱処理し、式

#### 【化38】



で表わされるポリ(1,4-フェニレン-2,5-オキサジアゾリレン-1,3-フェニレン)2,5-オキサジアゾリレン(この化合物は本発明の電界発光材料ではない)からなる発光層を形成させた。熱処理後の膜厚は700オングストロームに減少していた。

【0067】次いで電子輸送層として、式

#### 【化39】

界発光素子は、上記有機ケイ素、ゲルマニウム電界発光材料を用いているので、発光特性および電極界面との密着性に優れている。このため表示素子への応用に好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電界発光素子の断面図である。

【図2】本発明の電界発光素子の断面図である。

【図3】本発明の電界発光素子の断面図である。

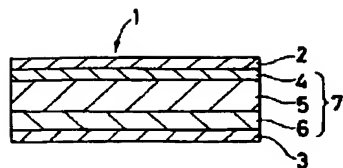
【図4】本発明の電界発光素子の断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 電界発光素子
- 2 電子注入電極
- 3 ホール注入電極
- 4 電子輸送層
- 5 発光層
- 6 ホール輸送層
- 7 発光媒体
- 8 電子輸送性発光層
- 9 ホール輸送性発光層
- 10 電子およびホール輸送性発光層

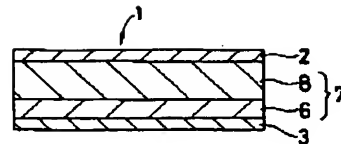


【図1】



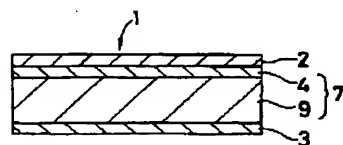
- 1 電界発光素子
- 2 電子注入電極
- 3 ホール注入電極
- 4 電子輸送層
- 5 発光層
- 6 ホール輸送層
- 7 発光媒体

【図2】



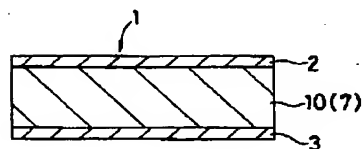
- 8 電子輸送性発光層

【図3】



- 9 ホール輸送性発光層

【図4】



- 10 電子およびホール輸送性発光層

フロントページの続き

(72)発明者 山中 徹

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三  
井石油化学工業株式会社内